

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

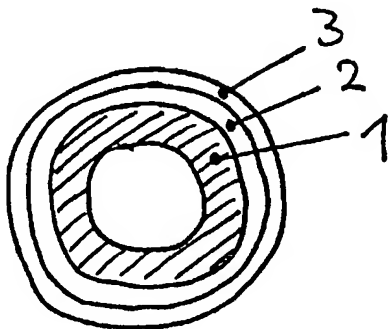
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/011433 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/22**, (74) Anwalt: **GAGEL, Roland**; Landsberger Strasse 480a, 69/08 81241 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02415 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. Juli 2002 (03.07.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 35 390.1 25. Juli 2001 (25.07.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PAN, Xiulian** [CN/DE]; Pfaffenwaldring 54, 70569 Stuttgart (DE). **STROH, Norbert** [DE/DE]; Ruhesteinweg 33, 71106 Magstadt (DE). **BRUNNER, Herwig** [DE/DE]; An der Betteleiche 6, 70569 Stuttgart (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METAL SOLUTION-DIFFUSION MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: METALLISCHE LÖSUNGS-DIFFUSIONS-MEMBRAN SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG



(57) Abstract: The invention relates to a metal solution-diffusion membrane from a macroporous base on which a thin metal membrane layer (3) is formed. The base of the inventive membrane consists of a hollow fiber (1), with an intermediate layer (2) containing a metal material being configured between the metal membrane layer (3) and the hollow fiber (1). The invention further relates to a method for producing such a metal solution-diffusion membrane which is characterized in that the intermediate layer (2) is used to provide nuclei for the subsequent currentless deposition of the metal layer (3). The inventive metal solution-diffusion membrane can be produced with a very thin metal membrane layer having high permeability and has a high long-term stability and a high separation/volume ratio.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine metallische Lösungs-Diffusions-Membran aus einem makroporösen Grundkörper, auf dem eine dünne metallische Membranschicht (3) ausgebildet ist. Der Grundkörper besteht bei der vorliegenden Membran aus einer Hohlfaser (1), wobei zwischen der metallischen Membranschicht (3) und der Hohlfaser (1) eine metallisches Material enthaltende Zwischenschicht (2) ausgebildet ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen metallischen Lösungs-Diffusions-Membran, bei der die Zwischenschicht (2) zur Bereitstellung der metallischen Schicht (3) dient. Die vorliegende metallische Lösungs-Diffusions-Membran lässt sich mit einer sehr dünnen metallischen Membranschicht mit hoher Permeabilität realisieren und weist eine hohe Langzeitstabilität sowie ein großes Trennflächen-Volumen-Verhältnis auf.

BEST AVAILABLE COPY

AQ

Metallische Lösungs-Diffusions-Membran sowie Verfahren
zur Herstellung

5

Technisches Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft eine
metallische Lösungs-Diffusions-Membran aus einem
makroporösen Grundkörper, auf dem eine dünne
10 metallische Membranschicht ausgebildet ist, sowie ein
Verfahren zur Herstellung.

Metallische Lösungs-Diffusions-Membranen spielen
eine große Rolle bei der Reinigung oder Filterung von
15 Gasen bei industriellen Prozessen. So hat eine
zunehmende Nachfrage nach Wasserstoff als Energieträger
oder als Reaktionsprodukt in der chemischen Industrie
das Forschungsinteresse auf die Herstellung, Reinigung
und den Einsatz von Wasserstoff gelenkt. Die Reinigung
20 bzw. Filterung von Wasserstoff spielt hierbei eine
wesentliche Rolle. Gerade metallische Lösungs-
Diffusions-Membranen, wie beispielsweise Palladium-
Membranen, eignen sich sehr gut zur Trennung und
Reinigung von Wasserstoff für Anwendungen in der
25 Elektronikindustrie, der Metallindustrie oder der
chemischen Industrie. Die mit Palladium-Membranen
verbundenen Nachteile bestehen vor allem in der
geringen Permeabilität und Langzeitstabilität sowie in
einem geringen Trennflächen-Volumen-Verhältnis.

30

Stand der Technik

Bisher werden Palladium-Membranen für die
Reinigung von Wasserstoff in der Regel auf großflächige

- 2 -

poröse Trägerkörper aufgebracht. So ist es beispielsweise bekannt, Palladium-Membranen in Form von Folien herzustellen, die dann auf eine Trägerstruktur aufgebracht werden. Derartige Folien lassen sich jedoch
5 nur mit einer minimalen Dicke von in der Regel ca. 7 μm herstellen, so dass deren Permeabilität für einige Anwendungen nicht ausreichend hoch ist.

Zur Herstellung einer sehr dünnen Membran-Schicht
10 auf einem makroporösen Grundkörper ist aus H. Zhao et al., Catal.Today, 1995, 25, 237 bis 240 ein Verfahren zur Herstellung einer metall-keramischen katalytischen Membran bekannt, bei dem eine dünne Metall enthaltende
- Membran-Schicht auf einem makroporösen keramischen
15 Grundkörper erzeugt wird. Das Metall ist hierbei auf Festkörperpartikeln aufgebracht, die als dünne Deckschicht auf dem Trägerkörper erzeugt wurden.

Ein Nachteil dieser wie auch der oben genannten
20 Folien-Membranen besteht jedoch weiterhin in der unzureichenden Langzeitstabilität. Derartige Membranen werden beim bestimmungsgemäßen Einsatz hohen Temperaturen ausgesetzt, so dass die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem
25 Grundkörper und der metallischen Membran-Schicht zusammen mit der Versprödung der Metall-Schicht beim Kontakt mit Wasserstoff zu starken Belastungen führen, die an nicht optimalen Verbindungsstellen zwischen Grundkörper und Membran-Schicht zur Ablösung führen
30 können. Gerade bei den in der Regel eingesetzten großflächigen plattenförmigen Grundkörpern kann dies zum Funktionsausfall der Membran führen.

- 3 -

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine metallische Lösungs-Diffusions-Membran sowie ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, die eine erhöhte Langzeitstabilität bei hohem Oberflächen-
5 Volumen-Verhältnis und hoher Permeabilität aufweist.

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe wird mit der metallischen Lösungs-Diffusions-Membran gemäß Patentanspruch 1 sowie mit dem
10 Verfahren gemäß Patentanspruch 11 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Membran sowie des Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die vorliegende metallische Lösungs-Diffusions-
15 Membran besteht aus einer makroporösen Hohlfaser als Grundkörper, auf der über zumindest einer dünnen, metallisches Material enthaltenden Zwischenschicht eine dünne metallische Membran-Schicht ausgebildet ist.

20 Durch die Kombination einer Hohlfaser als Grundkörper mit einer dünnen metallischen Beschichtung entsteht eine rundum geschlossene metallische Membran-Schicht, die auch bei Ablösung vom Grundkörper an nicht optimalen Verbindungsstellen ihre Filtereigenschaft
25 nicht verliert. Derartige lokale Ablösungen führen daher nicht zum Funktionsausfall der Membran.

Für die optimale Funktion der dünnen Membran-Schicht ist eine gleichmäßige, homogene Unterstruktur erforderlich, die bei der vorliegenden Membran als
30 Zwischenschicht zwischen der Hohlfaser und der metallischen Membran-Schicht ausgebildet ist. Gerade diese Zwischenschicht ermöglicht die Realisierung einer sehr dünnen metallischen Membran-Schicht auf der

- 4 -

Hohlfaser. Die sehr dünne Membran-Schicht führt wiederum zu einer hohen Permeabilität der Membran, beispielsweise für Wasserstoff. Weiterhin wird durch den Einsatz einer Hohlfaser als Grundkörper ein sehr
5 gutes Oberflächen-Volumen-Verhältnis erreicht, wobei eine Vielzahl derartiger beschichteter Hohlfasern in einem Filterelement zum Einsatz kommen können.

Die metallische Membran-Schicht kann hierbei
10 beispielsweise mit einer Schichtdicke im Bereich zwischen 0,1 und 10 μm ausgebildet sein. Vorzugsweise weist sie eine Schichtdicke im Bereich zwischen 0,7 und 1 μm auf. Die Zwischenschicht kann beispielsweise eine Schichtdicke im Bereich zwischen 1 und 10 μm aufweisen,
15 vorzugsweise beträgt die Schichtdicke der Zwischenschicht bei der vorliegenden Membran jedoch 2 bis 3 μm . In der bevorzugten Ausführungsform ist diese Zwischenschicht aus Partikeln eines Sols gebildet, die mit einem Salz des Metalls der metallischen Membran-
20 Schicht beschichtet sind, wobei die Porengröße der Zwischenschicht vorzugsweise im Bereich von ca. 6 nm liegt. Die Herstellung einer derartigen Zwischenschicht ist beispielsweise in der oben angeführten Veröffentlichung von J. Zhao et al. beschrieben, wobei
25 die dort als Membran-Schicht hergestellte Schicht bei der vorliegenden Membran als Zwischenschicht dient.

Die eingesetzten Hohlfasern weisen vorzugsweise einen äußeren Durchmesser im Bereich zwischen 80 und
30 1500 μm , eine Wandstärke im Bereich zwischen 10 und 200 μm sowie eine mittlere Porengröße von etwa 0,2 μm auf, wobei ein geringerer äußerer Durchmesser mit einer geringeren Wandstärke verbunden ist.

- 5 -

Die Hohlfasern können beispielsweise aus einem keramischen oder metallischen Material gebildet sein. Als keramisches Material kommt hierbei insbesondere Al_2O_3 in Betracht. Die Metalle für die metallische Membran-Schicht sind vorzugsweise Palladium, Nickel, Platin oder deren Legierungen. Auch andere Metalle können für Gastrennverfahren eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Kupfer, Eisen, Silber, Aluminium oder deren Legierungen.

10

Beim vorliegenden Verfahren zur Herstellung der metallischen Lösungs-Diffusions-Membran werden ein oder mehrere makroporöse Hohlfasern bereitgestellt oder hergestellt, auf deren Oberfläche eine homogene Zwischenschicht aufgebracht wird, die metallische Keime für eine anschließende stromlose Abscheidung einer dünnen metallischen Membran-Schicht enthält. Die Zwischenschicht wird anschließend passiviert. Auf diese Zwischenschicht wird schließlich durch stromlose Abscheidung die dünne metallischen Membran-Schicht aufgebracht.

Vorzugsweise erfolgt das Aufbringen der homogenen Zwischenschicht mit einem Verfahren gemäß der oben angegebenen Veröffentlichung von J. Zhao et al., d.h. durch Aufbringen eines mit Metall-Komplexen modifizierten Böhmit-Sols und anschließende Kalzinierung.

In einer Ausführungsform, bei der die Porengröße des makroporösen Hohlkörpers für das direkte Aufbringen des Sols zu groß ausfällt, wird eine weitere Zwischenschicht mit geringerer Porengröße auf die Hohlfaser aufgebracht, so dass die Partikel des Sols

nicht oder nur in geringem Ausmaß in die Poren eindringen können.

5 Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die vorliegende metallische Lösungs-Diffusions-Membran sowie das Verfahren zu ihrer Herstellung werden nachfolgend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens nochmals anhand eines Ausführungsbeispiels in Verbindung mit den Zeichnungen kurz erläutert. Hierbei zeigen:

Fig. 1 den grundsätzlichen Aufbau der
vorliegenden Lösungs-Diffusions-Membran;
15 und

Fig. 2 schematisch eine Darstellung der Schichtstruktur der vorliegenden Lösungs-Diffusions-Membran.

20

Wege zur Ausführung der Erfindung

Fig. 1 zeigt in stark schematisierter Darstellung im Querschnitt den grundsätzlichen Aufbau der vorliegenden Lösungs-Diffusions-Membran anhand eines Ausführungsbeispiels, bei dem zwischen der metallischen Membranschicht 3 und der Hohlfasern 1 eine einzelne Zwischenschicht 2 angeordnet ist. Diese Zwischenschicht 2 stellt einerseits die Keime für eine stromlose Abscheidung der metallischen Schicht 3 bereit und dient andererseits als homogener Untergrund für die stromlose Abscheidung der metallischen Membranschicht 3.

- 7 -

Im vorliegenden Beispiel wird als Hohlaser 1 eine makroporöse α - Al_2O_3 -Hohlaser bereitgestellt, die beispielsweise mit einer Spin-Extrusions-Technik hergestellt werden kann. Die in diesem

- 5 Ausführungsbeispiel eingesetzten Hohlfasern haben einen äußeren Durchmesser von 700 bis 800 μm , einen inneren Durchmesser von 500 bis 600 μm und eine mittlere Porengröße von 0,2 μm . Auf die Oberfläche dieser Fasern wird ein Böhmit-Sol, das mit einem Palladium-Komplex
10 modifiziert ist, aufgebracht, um Palladiumkeime auf die Oberfläche der keramischen Hohlfasern aufzubringen. Diese Palladiumkeime dienen als Katalysatoren für eine nachfolgende stromlose Abscheidung von Palladium.

- 15 Das modifizierte Sol wird mit einem Dip-Coating-Prozess aufgebracht, wobei gleichzeitig ein Vakuum am inneren Volumen bzw. Hohlkanal der Hohlfasern angelegt wird. Die Partikelgröße des Sols beträgt etwa 60 bis 100 nm. Durch das Anlegen des Vakuums an der
20 Innenfläche der Hohlfasern wird erreicht, dass ein kleiner Teil der Solpartikel in die Poren der Hohlaser eindringt, so dass die Adhäsion der Zwischenschicht zur Hohlaser verbessert wird.

- 25 Anschließend erfolgt eine Kalzinierung bei 750° C an Luft. Danach wird die Oberfläche in strömendem Wasserstoff bei etwa 200° C reduziert bzw. passiviert.

- Die mittlere Porengröße der entstandenen Pd/ γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht beträgt bei dieser Verfahrens-
30 führung etwa 5,7 nm. Die enge Porengrößenverteilung sowie die sehr homogene Oberfläche dieser Zwischenschicht ermöglichen die anschließende defektlose Abscheidung einer ultradünnen Palladium-Schicht. Der

- 8 -

stromlose Abscheidungsprozess basiert auf einer chemischen Reaktion zwischen $[\text{PdEDTA}]^{2-}$ und Hydrazin unter der katalytischen Wirkung der Palladiumkeime. Die Oberfläche der Hohlfasern bzw. der darauf aufgebracht

5 Zwischenschicht wird bei diesem Prozess mit einer kontinuierlichen, dichten Palladium-Schicht bedeckt, die eine geringe Dicke von lediglich $0,6 \mu\text{m}$ aufweist. Die Dauer des stromlosen Abscheideprozesses liegt bei einer derartigen Schichtdicke im vorliegenden Beispiel

10 bei etwa 1 Stunde.

Als Ergebnis wird eine metallische Lösungs-Diffusions-Membran erhalten, die aus einer makroporösen keramischen Hohlfaser, einer Zwischenschicht von etwa 3

15 bis $4 \mu\text{m}$ Dicke sowie einer darauf aufgebracht

ultradünnen Palladium-Schicht mit etwa $0,6 \mu\text{m}$ Dicke besteht.

Der Wasserstofftransport durch eine Palladium-

20 Membran ist durch einen Lösungs-Diffusions-Mechanismus charakterisiert, der die folgenden Schritte beinhaltet:

a) reversible dissoziative Chemisorption von H_2 auf der Membranoberfläche;

b) Volumendiffusion von atomarem Wasserstoff in das

25 Metall aufgrund der Antriebskraft des Konzentrationsgradienten; und

c) Rekombination von Wasserstoffatomen zu Molekülen auf der gegenüberliegenden Oberfläche und Desorption.

30 Während in dicken metallischen Membranen der Wasserstofftransport in der Regel durch die Volumendiffusion bestimmt wird, spielt bei der vorliegenden dünnen metallischen Membran in erster

- 9 -

Linie der Reaktionsprozess des Wasserstoffes mit der metallischen Oberfläche die bestimmende Rolle.

Durch die Porengröße der Zwischenschicht von ca. 6 nm spielt diese Schicht verglichen mit der metallischen Membranschicht keine zusätzlich begrenzende Rolle für den Wasserstofftransport.

Der grundsätzliche Schichtaufbau der vorliegenden Lösungs-Diffusions-Membran ist nachfolgend nochmals anhand der Fig. 2 zu erkennen. Diese Figur zeigt einen Ausschnitt aus der Hohlfaser 1 mit den durchgängigen Makroporen 4. Auf der Oberfläche der Hohlfaser 1 ist die Zwischenschicht 2 ausgebildet. Diese Zwischenschicht setzt sich aus mit Metallsalzen 6 beschichteten Solpartikeln 5 zusammen. Auf der Zwischenschicht ist schließlich die metallische Membranschicht 3 aufgebracht.

Eine derartige metallische Lösungs-Diffusions-Membran, wie sie durch die Verfahrensschritte des vorangehend erläuterten Ausführungsbeispiels hergestellt wird, weist eine ausgezeichnete Langzeitstabilität auf. Der Trennungsfaktor Wasserstoff/Stickstoff, der als Permeabilitätsverhältnis von reinem Wasserstoff zu reinem Stickstoff definiert ist, beträgt bei einer derartigen Membran mehr als 1000. Die Membran weist neben einem hohen Trennflächen-Volumen-Verhältnis eine hohe Permeabilität auf und lässt sich zudem mit verringerten Kosten herstellen, da eine geringere Menge an teurem metallischen Material für die Membranschicht erforderlich ist.

- 10 -

BEZUGSZEICHENLISTE

1	Makroporöse Hohlfaser
2	Zwischenschicht
3	Metallische Membranschicht
4	Makroporen
5	Solpartikel
6	Metallsalz

Patentansprüche

1. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran aus einem makroporösen Grundkörper, auf dem eine dünne metallische Membranschicht (3) ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Grundkörper eine Hohlfaser (1), wobei zwischen der Hohlfaser (1) und der metallischen Membranschicht (3) eine metallisches Material enthaltende Zwischenschicht (2) ausgebildet ist.
2. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Membranschicht (3) eine Schichtdicke im Bereich zwischen 0,1 und 10 μm aufweist.
3. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die metallische Membranschicht (3) eine Schichtdicke im Bereich zwischen 0,7 und 1 μm aufweist.
4. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht (2) eine Schichtdicke im Bereich zwischen 1 und 10 μm aufweist.

- 12 -

5. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zwischenschicht (2) eine Schichtdicke im Bereich zwischen 2 und 3 μm aufweist.
6. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zwischenschicht (3) aus Partikeln eines Sols gebildet ist, die mit einem Salz des Metalls der metallischen Membranschicht (3) beschichtet sind.
7. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hohlfaser einen äußeren Durchmesser im Bereich zwischen 80 und 1500 μm , eine Wandstärke im Bereich zwischen 10 und 200 μm und eine mittlere Porengröße von etwa 0,2 μm aufweist.
8. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hohlfaser (1) aus einem keramischen Material gebildet ist.
9. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Hohlfaser (1) aus einem metallischen Material gebildet ist.

- 13 -

10. Metallische Lösungs-Diffusions-Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die metallische Membranschicht (3) aus Palladium oder einer Palladiumlegierung gebildet ist.
11. Verfahren zur Herstellung der metallischen Lösungs-Diffusions-Membran gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche mit folgenden Schritten:
10 - Bereitstellen einer oder mehrerer makroporöser Hohlfasern (1);
15 - Aufbringen einer homogenen Zwischenschicht (2) auf die Hohlfasern (1), die metallische Keime für eine anschließende stromlose Abscheidung einer dünnen metallischen Membranschicht (3) enthält;
- Passivierung der Zwischenschicht (2); und
20 - Aufbringen der dünnen metallischen Membranschicht (3) durch stromlose Abscheidung.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass das Aufbringen der homogenen Zwischenschicht (2) durch Aufbringen eines mit Metall-Komplexen modifizierten Böhmit-Sols und anschließende Kalzinierung erfolgt.
- 30 13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Aufbringen der homogenen Zwischenschicht

- 14 -

mit einem Dip-Coating-Prozess erfolgt, während im Inneren der Hohlaser ein Unterdruck erzeugt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Passivierung durch Überströmen der
Zwischenschicht (2) mit Wasserstoff erfolgt.

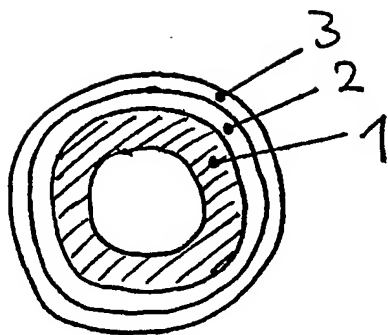


Fig. 1

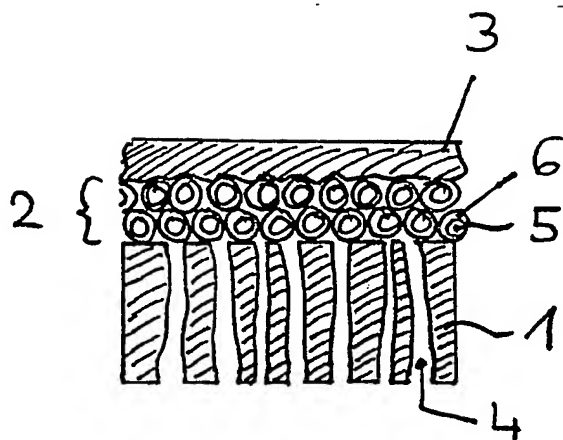


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 02/02415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/22 B01D69/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 215 729 A (BUXBAUM) 1 June 1993 (1993-06-01) column 2, line 65 -column 4, line 54; figure 2	1-14
X	US 2001/000380 A1 (BUXBAUM) 26 April 2001 (2001-04-26) page 5, paragraph 57 - paragraph 67; figure 5	1-14
A	US 4 364 759 A (A.A. BROOKS) 21 December 1982 (1982-12-21) the whole document	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2002

Date of mailing of the international search report

23/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

In International Application No

PCT/DE 02/02415

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5215729	A	01-06-1993	US 5108724 A	28-04-1992
			WO 9406542 A1	31-03-1994
US 2001000380	A1	26-04-2001	US 5931987 A	03-08-1999
			US 5888273 A	30-03-1999
			WO 9813125 A1	02-04-1998
			US 6168650 B1	02-01-2001
			WO 9717125 A1	15-05-1997
			US 6183543 B1	06-02-2001
US 4364759	A	21-12-1982	AR 220972 A1	15-12-1980
			AU 532082 B2	15-09-1983
			AU 5689180 A	02-10-1980
			BE 882475 A1	29-09-1980
			BR 8001873 A	25-11-1980
			CA 1141510 A1	22-02-1983
			DD 150066 A5	12-08-1981
			DE 3011917 A1	02-10-1980
			DK 131780 A	29-09-1980
			ES 489884 D0	01-10-1981
			ES 8107038 A1	16-12-1981
			FI 800977 A	29-09-1980
			FR 2452507 A1	24-10-1980
			GB 2047162 A , B	26-11-1980
			GB 2100181 A , B	22-12-1982
			GR 67255 A1	26-06-1981
			IN 153308 A1	30-06-1984
			IT 1131098 B	18-06-1986
			JP 1319575 C	29-05-1986
			JP 55149330 A	20-11-1980
			JP 58025371 B	27-05-1983
			NL 8001845 A	30-09-1980
			NO 800893 A	29-09-1980
			PL 223052 A1	30-01-1981
			PT 71024 A	01-04-1980
			RO 79464 A1	06-07-1982
			SE 8002388 A	29-09-1980
			YU 86080 A1	28-02-1983
			ZA 8001826 A	25-03-1981

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01D53/22 B01D69/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 215 729 A (BUXBAUM) 1. Juni 1993 (1993-06-01) Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 4, Zeile 54; Abbildung 2	1-14
X	US 2001/000380 A1 (BUXBAUM) 26. April 2001 (2001-04-26) Seite 5, Absatz 57 - Absatz 67; Abbildung 5	1-14
A	US 4 364 759 A (A.A. BROOKS) 21. Dezember 1982 (1982-12-21) das ganze Dokument	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

16. September 2002

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

23/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethé, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02415

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5215729	A	01-06-1993	US	5108724 A		28-04-1992
			WO	9406542 A1		31-03-1994
US 2001000380	A1	26-04-2001	US	5931987 A		03-08-1999
			US	5888273 A		30-03-1999
			WO	9813125 A1		02-04-1998
			US	6168650 B1		02-01-2001
			WO	9717125 A1		15-05-1997
			US	6183543 B1		06-02-2001
US 4364759	A	21-12-1982	AR	220972 A1		15-12-1980
			AU	532082 B2		15-09-1983
			AU	5689180 A		02-10-1980
			BE	882475 A1		29-09-1980
			BR	8001873 A		25-11-1980
			CA	1141510 A1		22-02-1983
			DD	150066 A5		12-08-1981
			DE	3011917 A1		02-10-1980
			DK	131780 A		29-09-1980
			ES	489884 D0		01-10-1981
			ES	8107038 A1		16-12-1981
			FI	800977 A		29-09-1980
			FR	2452507 A1		24-10-1980
			GB	2047162 A , B		26-11-1980
			GB	2100181 A , B		22-12-1982
			GR	67255 A1		26-06-1981
			IN	153308 A1		30-06-1984
			IT	1131098 B		18-06-1986
			JP	1319575 C		29-05-1986
			JP	55149330 A		20-11-1980
			JP	58025371 B		27-05-1983
			NL	8001845 A		30-09-1980
			NO	800893 A		29-09-1980
			PL	223052 A1		30-01-1981
			PT	71024 A		01-04-1980
			RO	79464 A1		06-07-1982
			SE	8002388 A		29-09-1980
			YU	86080 A1		28-02-1983
			ZA	8001826 A		25-03-1981

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.